

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭61-247601

⑭ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 昭和61年(1986)11月4日

C 01 B 3/38
// H 01 M 8/06

6750-4G
R-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑯ 発明の名称 炭化水素燃料処理装置

⑰ 特 願 昭60-299703

⑱ 出 願 昭60(1985)12月25日

優先権主張 ⑲ 1985年4月25日 ⑳ 米国(US)㉑ 727302

㉒ 発 明 者 アレキサンダー・ビー アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、マリスビル ヒツコ
ター・マレイ リー・ヒル・ロード 3943

㉓ 発 明 者 ウィリアム・エルウィ アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ フォ
ン・ヤング レスト・ドライブ・2307

㉔ 出 願 人 ウェスチングハウス・ アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ、ゲイ
エレクトリック・コー トウエイ・センター(番地ナシ)
ポレーション

㉕ 代 理 人 弁理士 加藤 絃一郎
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称：炭化水素燃料処理装置

2. 特許請求の範囲

1. 水素を主成分とする混合ガスを炭化水素の供給原料から製造するための装置であって、燃料と酸化剤を内部に導入して反応させるために前記炭化水素の供給原料を加熱した水素生成反応を維持するための熱を発生する細長い燃焼室手段と、改質触媒物質を内部に保持すると共に前記燃焼室手段の周りにそれと熱交換関係に形成してある改質反応室手段と、転化触媒物質を含んで前記改質反応室手段の周りにそれと熱交換関係に形成してあると共に一端が前記改質反応室手段の一端と気流連通関係にある転化反応室手段と、前記改質反応室手段を通過して第一方向に炭化水素の供給原料と水蒸気と予熱気流を発生させて前記炭化水素の供給原料と水蒸気が熱と前記改質触媒物質の存在下で反応して成分が水素、一酸化炭素、炭酸ガス及び水蒸気の残留

分である混合ガスを生成するための予熱気流発生手段と、炭酸ガスへの残留一酸化炭素の転化を実質的に完了させるための追加の転化反応器とから構成してあること、前記混合ガスが、前記改質反応室手段から流出して前記第一方向とは逆の第二方向に前記転化反応室手段に流入し、前記転化触媒物質の存在下で前記転化反応室手段の内部で反応して炭酸ガスとさらに水素を成分とする混合ガスを前記した一酸化炭素と残留水蒸気から生成し、その結果得られた気体状生成物が次に前記した追加の転化反応器に流入するように配設してあることを特徴とする装置。

2. 特許請求の範囲第1項に記載した装置であって、前記燃焼室手段は、燃焼触媒物質保持手段によって燃料触媒領域手段の内部に保持された燃焼触媒物質を含み、燃料供給手段を介して前記燃焼室手段へ導入された燃料が酸化剤供給手段を介して導入された酸化剤と混合して前記燃焼室手段の燃焼触媒領域手段

の内部で着火されること、前記燃焼室手段の前記燃焼触媒領域手段は、前記改質反応室手段の少なくとも一部と熱交換関係になっていて前記燃料が着火される結果発生する熱の少なくとも一部を前記改質反応室手段とその内部に保持された前記改質触媒物質との内部に伝達することを特徴とする装置。

3. 特許請求の範囲第2項に記載した装置であって、前記燃料は、固体型燃料電池システムから発生する使用済のアノード・ガスであり、前記酸化剤ガスは硫酸燃料電池システムから発生する使用済のカソード・ガスであることを特徴とする装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素燃料処理装置に関し、さらに詳細には、特に電解質として硫酸を用いた装置のような燃料電池システムに使用する水素含有燃料を製造するために炭化水素の供給混合物を転化する一体の水／ガス転化器を備えた複対向流式水蒸気改質装置に関する

3

水素に転化している。一酸化炭素と異なり、転化反応器中に生成した炭酸ガスは、硫酸電解質を用いた燃料電池に悪影響を与えない。わずかに発熱反応であるそうした転化反応は改質装置における反応より低い温度を好む。従って、転化反応が必要となる前に、約1700～1800°F(約930～980℃)の改質装置出口温度から1100°F(約590℃)以下まで、好ましくは700～900°F(約370～480℃)まで、改質ガスを冷却する必要がある。

プロセス工業のみならず燃料電池システムにおいて、改質装置につき考慮しなければならない二つの重要な点は熱効率とサイズである。

高吸熱性の改質反応にとって考えられる熱源は、改質装置の反応領域内の触媒物質から出て転化反応が必要となる前に冷却しなければならない加熱生成ガスである。複対向流式の改質装置を用いることによって、上述した高温の改質ガスは反応領域とそれに含まれる

る。

改質装置は、触媒の存在下で典型的には1000°F(約540℃)以上の高温で水蒸気を炭化水素と反応させることにより水素に富んだ流れのようなプロセスガスを製造するためにプロセス工業で広く用いられている。この改質反応は高吸熱性の反応である。水素に富んだ流れはたとえばアンモニア合成、脱芳香族化、水素脱炭のようなくつかの反応の任意のもので消費されるのが普通であり、当該ガスは固体酸化物の電解質を用いた燃料電池システムの燃料として有用である。

しかしながら、典型的には9～10%のオーダの上述の改質混合ガスは高いレベルの一酸化炭素を含むために、別にコンディショニングを行わねえと、硫酸電解質を用いる燃料電池システムに上述のプロセスを使用できない。かかる用途に対しては、水／ガス転化反応器を用いて、改質混合ガス中の一酸化炭素と水蒸気の状態を導入した水とを炭酸ガスと

4

改質装置用触媒物質とに熱交換関係で流される。その結果、転化反応を目的として改質ガスの温度を低下させつつ改質反応を開始・維持させるのに必要な熱を反応領域内部に伝達するという二重の利益が得られる。この設計によると、生成ガス冷却部を改質装置と合体させることにより装置全体のサイズが少し減少する。しかしながら、さらに熱効率を増加させると共に装置のサイズを減少できる可能性があり、そうすることが望まれる。

従って、本発明は、水素を主成分とする混合ガスを炭化水素の供給原料から製造するための装置であって、燃料と酸化剤を内部に導入して反応させるために前記炭化水素の供給原料を加熱した水素生成反応を維持するための熱を発生する細長い燃焼室手段と、改質触媒物質を内部に保持すると共に前記燃焼室手段の周りにそれと熱交換関係に形成してある改質反応室手段と、転化触媒物質を含んで前記改質反応室手段の周りにそれと熱交換関

係に形成してあると共に一端が前記改質反応室手段の一端と気流通関係にある転化反応室手段と、前記改質反応室手段を過って第一方向に炭化水素の供給原料と水蒸気と予熱気流を発生させて前記炭化水素の供給原料と水蒸気が熱と前記改質触媒物質の存在下で反応して成分が水素、一酸化炭素、炭酸ガス及び水蒸気の残留分である混合ガスを生成するための予熱気流発生手段と、炭酸ガスへの残留一酸化炭素の転化を實質的に完了させるための追加の転化反応器とから構成してあること、前記混合ガスが、前記改質反応室手段から導出次に前記第一方向とは逆の第二方向に前記転化反応室手段に流入し、前記転化触媒物質の存在下で前記転化反応室手段の内部で反応して炭酸ガスとさらに水素を成分とする混合ガスと前記した一酸化炭素と残留水蒸気から生成し、その結果得られた気体状生成物が次に前記した追加の転化反応器に流入するように配設してあることを特徴とする装置を

提供することを目的とする。

複対向流式炭化水素燃料改質装置は、燃料触媒を用いており、熱効率と空間効率を向上するために高温の転化反応器を組み入れている。燃焼触媒を用いる結果、燃料の使用効率が向上し、燃料消費量が低下し、燃焼室内での耐火レンガの使用が不要になる。転化反応器を改質装置に組み入れているので、転化反応の一部を改質装置の内部で起こし、改質ガスから改質反応室への熱伝達が向上し、燃料消費量をさらに低下させると共に転化反応に望ましい温度範囲まで生成ガス温度をより早く低下することができる。転化反応の約10〜40%を合体改質装置の転化反応室で行なうことができるので、それに比例して外部の転化反応器のサイズを減少できる。この合体型燃料改質・転化反応器は加圧型焼成燃料電池システムへの使用に理想的にである。

さて、第1図を参照すると、従来技術に従って構成された複対向流式改質装置10が図

7

示してある。一般的に、この改質装置10は燃焼室12、反応室14及び生成物室16から構成される。燃焼室12は、壁18と壁20によって圍成してあり燃焼器22と排気口24を取納している。燃料は燃料供給ライン26を介して燃焼器22に供給される。酸化剤ガスは酸化剤供給ライン28を介して燃焼室12に導入される。この燃焼室12の下部は耐火レンガのライニング30で保護してある。燃焼器22からの燃焼生成物は、矢印32で図示してあるように上向きに流れて排気口24を過って排出される。反応室14は、壁34と壁18によって燃焼室12の周りに圍成してある。後者の壁18を燃焼室12と共有しているので反応室14は燃焼室12と熱交換関係になっている。触媒支持体36が改質触媒物質38を反応室14の内部に保持している。生成物室16は壁40と壁34とによって反応室14の周りに圍成してある。壁34を反応室14と共有しているので生成

8

物室16は反応室14と熱交換関係になっている。連絡通路42によって、生成物室16は反応室14とガス流通関係になっている。プロセスガス供給ライン44を用いることによってプロセスガスを反応室14に導入しており、生成ガス流出ライン52によって、生成ガスを生成物室16から除去して外部の転化反応器53に移送する。

上述した従来型改質装置の動作を説明すると、燃料は燃料供給ライン26を介して燃焼器22に供給され、酸化剤ガスは酸化剤供給ライン28を介して供給される。燃焼器22内の着火に続いて、燃焼生成物は矢印32で図示したように上向きに流れて、共通の壁18を介して反応室14とその内部に保持してある改質触媒物質38を加熱する。燃焼生成物は排気口24を過って燃焼室12から流出する。水蒸気と混合してある炭酸・予熱した炭化水素のような改質すべきプロセスガスはプロセスガス供給ライン44を過って反応室

14に流入する。矢印46で図示したプロセスガスの流れる方向は、矢印32で図示した燃焼生成物の流れ方向とは逆向きである。下向きに流れるプロセスガスは反応室14とその内部に含まれる改質触媒物質38を通過して流れ、次に連結通路42を流れてから矢印48で逆向きになって生成物室16に流入する。改質したプロセスガスすなわち生成物ガスは、矢印46で図示した反応室14を流れるプロセスガスの流れ方向とは逆向きの矢印50の方向に上向きに流れて、最後には生成ガス流出ライン52を通過して転化反応器53の中に排出される。このような流れ方向の逆転の結果、当該改質装置は「複対向流」式改質装置として特徴づけられる。

図示した炭化水素と水蒸気を成分とするプロセスガスは、熱と触媒の存在下で反応室14の内部で反応して、水素ガス、炭酸ガス、一酸化炭素及び残留水蒸気より成る混合ガスを生成する。例えば炭化水素をメタンとする

反応は以下に与えられる。

加熱



加熱



反応熱は、燃焼器22によって燃焼室12の内部で発生し共有の壁18を介して反応室14と改質触媒物質38の内部に伝達される。改質した生成ガスは約1100～1500°F(約590～820℃)の温度になっている多孔質の触媒支持体36を通過して改質触媒物質38から流出する。この高温の生成ガスを反応室14と熱交換関係で生成物室16に流すことによって、改質反応の熱能力の約15～25%を生成ガスから引き出すことができる。反応室14へのこの熱伝達も、生成ガスを転化反応器53に導入する前に生成ガス温度を低下する必要があるが、この必要な温度低下に役立つ。転化反応器53の内部で、望ましくない

11

一酸化炭素は水蒸気と反応して炭酸ガスと水素になる。しかしながら、生成物室18の内部では、反応が起こらないだけでなくそれ以上の燃料処理も行なわれない。

本発明によれば、熱的かつ空間的効率の向上だけでなくさらに多くの燃料プロセスガスが生成物室18に水/ガスの転化触媒物質を装填することによって得られるので、生成物室18を第2の反応室に転用することができる。燃料効率は燃焼器22のようなバーナー組立体よりは燃焼触媒を用いることによって向上される。

さて第2図を参照すると、改質・転化反応器54が図示してある。この改質・転化反応器54は、燃焼室56、改質反応室58、及び転化反応室60から構成してある。燃焼室56は、第1壁62で囲成してあり、予混合器64、燃焼触媒領域68、及び排気手段68から構成される。アルミナ基体に担持させた貴金属(好ましくは、プラチナ、パラジウ

12

ムやロジウム)のような酸化または燃焼触媒物質70が、ステンレスまたは「インコネル(Inconel)」のようなメッシュ材料製が好ましい燃焼触媒保持手段72によって燃焼室56の内部に支持してあるのが普通である。燃料、好ましくは硝酸燃料電池システムの改質装置用の使用済アノード・ガスは、燃料供給ライン74のような燃料供給手段を通過して燃焼室56に供給される。酸化剤、好ましくは硝酸型燃料電池システムの使用済みカソード・ガスは、酸化剤供給ライン76のような酸化剤供給手段を通過して燃焼室56に供給される。改質反応室58は、第2壁78と第1壁82によって燃焼室56の周りに囲成してある。第1壁82は、改質反応室58と燃焼室56により共有されているので、改質反応室58を燃焼室56と熱交換関係にしている。通常ペレット状でアルミナ基体に担持してあるプラチナ、パラジウムまたはロジウムのような貴金属及びニッケル化合物の両方もしくは

は一方が好ましい改質触媒物質80が改質触媒支持体82によって改質反応室58内部に支持してある。改質触媒支持体82はステンレスのメッシュであってよい。転化反応室80は第3壁84と第2壁78によって圍成してある。この第2壁78は改質反応室58と共有されており、このため気体状媒体が第2壁78の周りに連結通路86を通過して改質反応室58から転化反応室80に流入できると共に熱が第2壁78を通過して転化反応室80から改質反応室58内部に伝達される。鉄-クロムまたはクロム材料が好ましい転化触媒物質80が転化反応室80の内部に充填してある。第3壁84は、例えば耐熱コーティング88を用いる従来の方法で、熱損失のないように断熱してある。

改質・転化反応器54の動作中、燃料、好ましくは有機電解質を用いる燃料電池システム用の使用済みのアノード・ガスは、燃料供給ライン74を通過して燃焼室56に導入さ

れる。酸化剤、好ましくは有機燃料電池システム用の使用済みの陰極ガスは、酸化剤供給ライン76を通過して燃焼室56に導入される。好ましい実施例において、ガスは予混合器84を通過してほぼ矢印82の方向に上昇して、燃料の着火が起こる触媒セクション86に流入する。デュポン化学会社 (DuPont Chemical Company) 製の「デュポン・プラチナ・ブラック (DuPont Platinum Black)」のような触媒物質70を用いることによって、従来型改質装置が要求するものとほぼ等量の熱を発生しつつ、燃料の燃焼を、はるかに低温でかつより長い軸方向距離にわたって起こすことができる。燃焼反応がそのように分布してあるので、燃焼室56の内部に耐火レンガも不必要になる。燃焼プロセスで発生した生成物は、排気手段88の所で改質装置から排出されて、水蒸気を発生するためや生成ガスを予熱するためのような他のプロセス用に熱を供給することができる。

15

いくつかの照合点におけるこの改質装置の主要温度を以下に例示する。

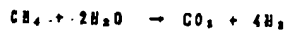
反応室内の 高さ位置	燃焼ガス温度 (燃焼内)	プロセスガス温度 (改質反応室内)	生成ガス温度 (転化反応室内)
A	800~1100° F (約 430~590℃)	400~800° F (約 220~430℃)	800~1200° F (約 430~650℃)
B	1500~1700° F (約 810~910℃)	1200~1400° F (約 650~750℃)	1000~1400° F (約 540~750℃)
C	1200~1500° F (約 650~810℃)	1100~1500° F (約 600~810℃)	1200~1500° F (約 650~810℃)

16

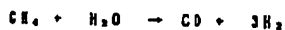
燃焼室56の第1壁62が経験する最高温度は、点Cのところで発生し1500° F (約 810℃) 近辺である。この温度は改質装置に好ましい多くの金属に対する最高動作温度より充分低いので、燃焼室56の内部には耐火性のライニングは不必要である。軽質ナフサ、メタノールや他の炭化水素も用いることができるけれども多くの場合メタンが好ましい炭化水素の供給原料は、改質触媒物質の寿命を長くするために初めに脱硫される。次に、選んだ炭化水素を公知の予熱器93の中で400~800° F (約 220~430℃) まで予熱して、室温で液状の炭化水素を気化する。この脱硫し予熱した炭化水素蒸気を水蒸気と混合することによって生成したプロセスガスは、プロセスガス供給ライン94を通過して改質反応室58の中に導入される。このプロセスガスは、矢印96で図示したように下向きに第一の方向に、ポンプ97や他の加圧手段のような改質可能なガス流の発生手段によ

て、改質反応室58に含まれる改質触媒物質80を通して強制的に流される。アルミナ基体を用いる好ましい改質触媒物質は、特にプツナ、パラツウムやロツウムのような貴金属及びニッケルの両方または一方である。改質反応室58の中の改質触媒物質80の内部では、炭化水素と水蒸気は熱と触媒の存在下で反応して炭酸ガス、一酸化炭素及び水素ガスを生成する。炭化水素たとえばメタンの反応を以下に示す。

加熱



加熱



これらの反応の生成物、すなわち、炭酸ガス、一酸化炭素及び水素は、燃料として固体酸化物型燃料電池に直接供給することができる。しかしながら、改質したプロセスガスま

たは生成ガスは、約9～10%の一酸化炭素を含有している。約1%以上のレベルの一酸化炭素は固体酸化物型燃料電池に有害であるので、こうした固体酸化物型燃料電池の燃料として用いる前に生成ガスをさらにコンディショニングする必要がある。

この追加的な燃料のコンディショニングは外部の転化反応器で行うのが普通である。転化反応の最適温度は選んだ触媒に依存するとはいえ、転化反応は改質反応よりも低温で行なうことが一般的に好ましい。従って、生成ガスは、どの触媒を選んだかによらず1200～1500°F(約650～810℃)である改質触媒物質80を流出する際の温度から冷却しなければならない。しかしながら、多くの場合、高温の転化触媒、好ましくは鉄-クロム及びクロムを用いる結果、転化反応の最適温度範囲は700～800°F(約380～430℃)となる。

第1図に図示した従来型改質装置10の環状生成室16には第2図に図示した高温の転

19

化触媒物質90が充填しており、転化反応室80が形成される。(図示しない)タンクまたはポンプ97のような加圧源としての改質可能ガス発生手段によって、生成ガスは改質反応室58に含まれる改質触媒物質80から流出し、転化反応室80内の転化触媒物質90に流入し、第2壁78の周りの連結通路88を通過して、矢印98で図示したように上向きの前記第一方向とはほぼ平行かつ逆向きの第二方向に転向する。転化触媒物質90は、改質触媒物質80と同様であって、温度が十分高い(1000°F(約540℃)以上)の転化反応室80の領域に置かれた炭化水素の改質を促進する。転化触媒物質90も優れた熱伝導材料であるので、生成ガスから奪われた熱は、吸熱性の改質反応が起こる改質反応室58の中に第2壁78を介して伝達される。転化反応室80から改質反応室58内への熱伝達が最大になるのは、生成ガスとプロセスガスの温度差が最高の点Aのあたりの領域であ

20

る。前掲の表で表示したように、点Aにおける生成ガス温度は約800～1200°F(約430～650℃)であるのに対して、同点におけるプロセスガス温度は約400～800°F(約220～430℃)に過ぎない。しかしながら、熱は、また、点B及びCのあたりで第2壁78を介して、高吸熱性の改質反応が熱吸収を行っている改質反応室58の部分へと伝達される。

第2図で高さAと高さBの一部とで表わされる転化反応室80の最終的な1/2乃至1/3の部分の内部では、生成ガス温度が十分低下しているので水/ガス転化反応に相当となる。反応は一般的に以下のようである。



この反応は少しく発熱反応であり、さらに水素を発生し、望ましくない一酸化炭素のレベルを低下させ、固体酸化物型燃料電池に有害とならない炭酸ガスを生ぜしめる。空間的な配座か

ら転化反応を全部転化反応室60の中で行うことができないから、改質されかつ一部転化されたガスは矢印102で図示したように生成ガス流出ライン100を通過して転化反応室60から流出して外部の転化反応器104内に流入し、ここで炭酸ガスを受容できるレベルまで最終的に低下させる。

改質・転化反応器54の熱効率は従来型改質装置に比べていくつかの点で優れている。燃焼触媒を用いたことから、改質反応を維持するのに熱が必要な改質反応室58の周りに燃焼反応を分散させることによって、従来型バーナ組立体を用いたものに比較して燃費効率が高められる。転化触媒物質80は第1図に図示した従来型改質装置10の生成物室18よりも転化反応室60の局所的な熱伝達係数を大きくする作用があるので、燃料の燃焼に要する熱量が減少する。このより効率的な熱伝達は、転化反応に適当な温度範囲まで生成ガス温度をより急速に低下させるのに

役立つ。少しく発熱性の転化反応で発生した熱も、第2室78を介して改質反応室58内に伝達され、改質装置の必要とする熱量の約1〜15%を担い、燃焼に要求する熱量をさらに減少させる。

転化反応を全て転化反応室60の中で行えないけれども、かなりの部分を行なうことが可能であるので、外部の転化反応装置104のサイズをかなり減少させることができる。転化反応室60の中で転化反応は約30〜40%行なわれるので、外部の転化反応器のサイズはそれに応じて減少することができる。

本発明は、スラブ状や他のタイプの改質装置のみならず筒状で実施できる。スラブ状の改質装置は低圧(1〜5気圧)の改質に適当である。筒状設計が好ましいのは、通常5〜20気圧のオーダーのより高圧のプロセスである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、複対向流式の従来型燃料改質装置

2 3

置を断面で示す立面図である。第2図は、一体の転化反応器を備え燃焼触媒を用いた本発明の複対向流式燃料改質装置を断面で示す立面図である。

- 58・・・燃焼室
- 58・・・改質反応室
- 60・・・転化反応室
- 68・・・燃焼触媒領域
- 70・・・酸化または燃焼触媒
- 72・・・燃焼触媒物質保持手段
- 74・・・燃料供給ライン
- 76・・・酸化剤供給ライン
- 80・・・改質触媒物質
- 93・・・予熱器
- 94・・・プロセスガス供給ライン
- 97・・・ポンプ
- 104・・・外部の転化反応器

2 4

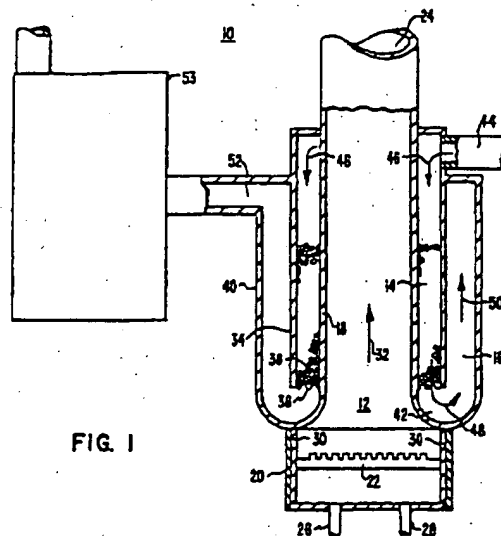


FIG. 1

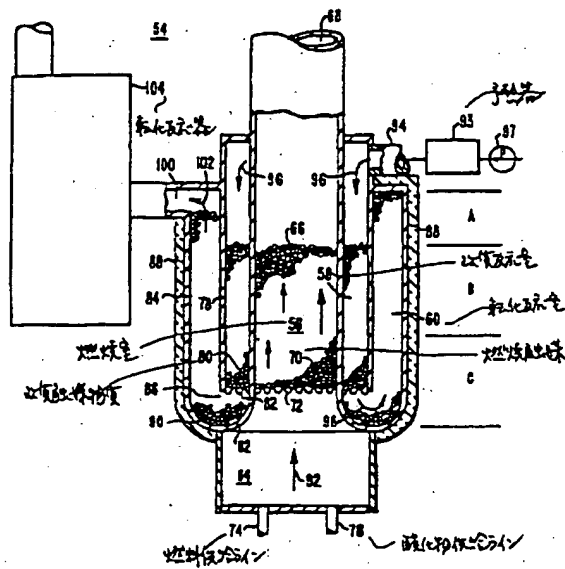


FIG. 2

第1頁の続き

⑦発明者	ラリー・ジーン・クリ スナー	アメリカ合衆国、コネチカット州、サンディ・フック ナ トメグ・レーン 15
⑧発明者	チャン・ヴァン・チ	アメリカ合衆国、コネチカット州、ブルックフィールド ボコノ・ロード 118